

PATENT  
1422-0454P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: HIDAKA, Yuki et al.

Appl. No.: New

Filed: December 28, 2000

For: WATER-BASED INK

Group:

Examiner:



LETTER

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

December 28, 2000

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

Country

JAPAN

Application No.

11-374969

Filed

December 28, 1999

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
John W. Bailey, #32,881

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

JWB/cqc  
1422-0454P

Attachment

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

10000 100-000-0  
HIDAKA et al.  
1422-0454P  
1081

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年12月28日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第374969号

出願人  
Applicant(s):

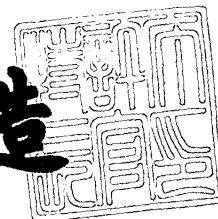
花王株式会社



2000年11月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3095385

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP99-1076

【提出日】 平成11年12月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 日高 由季

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 堤 武弘

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095832

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 050739

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9909457

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

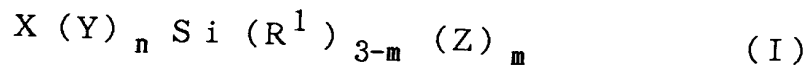
【発明の名称】 インクジェット記録用水系インク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 色材、及び

(B) 重合性官能基を有するマクロマー (a) と、塩生成基を有する重合性不飽和単量体 (b) と、マクロマー (a) 及び重合性不飽和単量体 (b) と共重合可能な単量体 (c) とを共重合させて得られたビニルポリマー粒子の水分散体を含むインクジェット記録用水系インク。

【請求項 2】 マクロマー (a) が式 (I) :

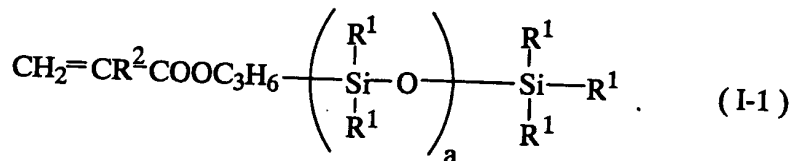


(式中、Xは重合可能な不飽和基；Yは2価の結合基； $R^1$  はそれぞれ同一であっても異なってもよい水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシ基；Zは500以上の数平均分子量を有する1価のシロキサンポリマーの残基；mは1～3の整数；nは0又は1を示す)

で表されるシリコンマクロマー、片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマー、片末端に重合性官能基を有する(メタ)アクリル系マクロマーからなる群より選ばれた1種以上である請求項1記載のインクジェット記録用水系インク。

【請求項 3】 シリコンマクロマーが式 (I-1) :

【化 1】



(式中、 $R^1$  は前記と同じ。 $R^2$  は水素原子又はメチル基、aは5～65の数を示す)

で表される化合物である請求項2記載のインクジェット記録用水系インク。

【請求項 4】 ビニルポリマーの重量平均分子量が 3000 ～50000 である請求項1～3いずれか記載のインクジェット記録用水系インク。

【請求項 5】 ビニルポリマー粒子が紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤及びオゾン劣化防止剤からなる群より選ばれた 1 種以上を含有してなる請求項 1 ～ 4 いずれか記載のインクジェット記録用水系インク。

【請求項 6】 ビニルポリマーが紫外線吸収能、光安定化能、酸化防止能及びオゾン劣化防止能からなる群より選ばれた 1 種以上を有する官能基を有する請求項 1 ～ 5 いずれか記載のインクジェット記録用水系インク。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録用水系インクに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録部材に直接吐出、付着させて、文字や画像を得る記録方式である。この方式によれば、使用する装置が低騒音で操作性がよいという利点を有するのみならず、カラー化が容易であり且つ記録部材として普通紙が使用できるという利点も有する為、近年広く用いられている。特にフルカラー記録技術としては、色調豊かな染料を用いる為、他の記録方式に比べ彩度の高い鮮やかな画像が得られるという特徴がある。得られた画像には種々の性能が要求される。

【 0 0 0 3 】

特に最近、デジタルカメラ等の普及により、より写真に近いシャープでにじみが少なく、印字濃度の高い画像が要求されている。

【 0 0 0 4 】

また、耐候性についても、その性能を改善するために種々の提案がなされている。染料は色の鮮やかさや種類の多さが魅力であるが、経時的な変色・褪色が問題となっている。また顔料の場合にも、カーボンブラックのような無機顔料及び銅フタロシアニン顔料のような含金属有機顔料は耐光性に優れるが、他の有機顔料の多くはやはり経時的な変色・褪色が問題となっている。また、さらに、カラー画像は複数のインク組成物で形成される。このような複数のインク組成物を用

いるカラー画像にあっては、一色でも耐候性に劣るものが存在すると画像の色相が変わりカラー画像の品質が極端に劣化する。よって、カラーインク組成物としては、より優れた耐候性が要求される。

## 【0005】

インク組成物の耐候性を向上させる手段として、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤及び／又はオゾン劣化防止剤のインク組成物中への添加が考えられる。しかしながら、これらの多くは油溶性であることから、水溶性インク組成物に十分な量を存在させることが難しい。

## 【0006】

そのため、特開平11-12519号公報では、紫外線吸収剤又は光安定剤をポリマーに内包又はポリマー骨格に共重合した水分散体を添加する方法が開示されている。しかしこの方法では、プリンタヘッドでの焦げ付きや、ノズル内で目詰まりを起こすと言った問題が生じやすい。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、印字が鮮明で、耐候性が良好であり、且つプリンタヘッドでの焦げ付きや、ノズル内で目詰まりが起こらないようなインクジェット記録用水系インクを提供することを課題とする。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、(A)色材、及び(B)重合性官能基を有するマクロマー(a)〔以下、(a)成分という〕と、塩生成基を有する重合性不飽和単量体(b)〔以下、(b)成分という〕と、マクロマー(a)及び重合性不飽和単量体(b)と共重合可能な単量体(c)〔以下、(c)成分という〕とを共重合させて得られたビニルポリマー粒子の水分散体を含有してなるインクジェット記録用水系インクに関する。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

(A)色材は、下記色剤と水とを含有する。(A)色材に用いられる色剤とし

ては、染料、顔料等が挙げられる。該色剤は、水溶性染料、疎水性染料及び顔料のいずれでも使用することができる。疎水性染料及び顔料の場合には疎水性染料及び顔料を含有させたポリマー粒子の水分散体や各種分散剤を用いた、又は、自己分散性を付与された疎水性染料及び顔料の水分散体として使用することができる。耐水性を考慮すると、水溶性染料よりも疎水性染料や顔料のほうが好ましい。

【0010】

水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素等が挙げられる。

【0011】

直接染料としては、C.I.ダイレクト・ブラック 2、4、9、11、14、17、19、22、27、32、36、38、41、48、49、51、56、62、71、74、75、77、78、80、105、106、107、108、112、113、117、132、146、154、194；C.I.ダイレクト・イエロー1、2、4、8、11、12、24、26、27、28、33、34、39、41、42、44、48、50、51、58、72、85、86、87、88、98、100、110、132；C.I.ダイレクト・オレンジ6、8、10、26、29、39、41、49、51、102；C.I.ダイレクト・レッド 1、2、4、8、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、47、48、51、59、62、63、73、75、77、80、81、83、84、85、90、94、99、101、108、110、145、189、197、220、224、225、226、227、230；C.I.ダイレクト・バイオレット1、7、9、12、35、48、51、90、94；C.I.ダイレクト・ブルー1、2、6、8、15、22、25、34、69、70、71、72、75、76、78、80、81、82、83、86、90、98、106、108、110、120、123、158、163、165、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、218、236、237、239、246、258；C.I.ダイレクト・グリーン 1、6、8、28、33、37、63、64；C.I.ダイレクト・ブラウン 1A、2、6、25、27、44、58、95、100、101、106、112、173、194、195、209、210、211等が挙げられる。

【0012】

酸性染料としては、C.I.アシッド・ブラック 1、2、7、16、17、24、26、28

、31、41、48、52、58、60、63、94、107、109、112、118、119、121、122、131、155、156；C.I.アシッド・イエロー1、3、4、7、11、12、13、14、17、18、19、23、25、29、34、36、38、40、41、42、44、49、53、55、59、61、71、72、76、78、99、111、114、116、122、135、161、172；C.I.アシッド・オレンジ7、8、10、33、56、64；C.I.アシッド・レッド1、4、6、8、13、14、15、18、19、21、26、27、30、32、34、45、37、40、42、51、52、54、57、80、82、83、85、87、88、89、92、94、97、106、108、110、111、119、129、131、133、134、135、154、155、172、176、180、184、186、187、243、249、254、256、260、289、317、318；C.I.アシッド・バイオレット7、11、15、34、35、41、43、49、75；C.I.アシッド・ブルー1、7、9、22、23、25、27、29、40、41、43、45、49、51、53、55、56、59、62、78、80、81、83、90、92、93、102、104、111、113、117、120、124、126、145、167、171、175、183、229、234、236；C.I.アシッド・グリーン3、12、19、27、41、9、16、20、25；C.I.アシッド・ブラウン4、14等が挙げられる。

【0013】

塩基性染料としては、C.I.ベーシック・ブラック2、8；C.I.ベーシック・イエロー1、2、11、12、14、21、32、36；C.I.ベーシック・オレンジ2、15、21、22；C.I.ベーシック・レッド1、2、9、12、13、37；C.I.ベーシック・バイオレット1、3、7、10、14；C.I.ベーシック・ブルー1、3、5、7、9、24、25、26、28、29；C.I.ベーシック・グリーン1、4；C.I.ベーシック・ブラウン1、12等が挙げられる。

【0014】

反応性染料としては、C.I.リアクティブ・ブラック1、3、5、6、8、12、14；C.I.リアクティブ・イエロー1、2、3、13、14、15、17；C.I.リアクティブ・オレンジ2、5、7、16、20、24；C.I.リアクティブ・レッド6、7、11、12、15、17、21、23、24、35、36、42、63、66、180；C.I.リアクティブ・バイオレット2、4、5、8、9；C.I.リアクティブ・ブルー2、5、7、12、13、14、15、17、18、19、20、21、25、27、28、37、38、40、41、71；C.I.リアクテ



イブ・グリーン 5、7 ; C.I.リアクティブ・ブラウン 1、7、16等が挙げられる。

【0015】

食用色素としては、C.I.フード・ブラック 2 ; C.I.フード・イエロー 3、4、5 ; C.I.フード・レッド 2、3、7、9、14、52、87、92、94、102、104、105、106 ; C.I.フード・バイオレット 2 ; C.I.フード・ブルー 1、2 ; C.I.フード・グリーン 2、3 等が挙げられる。

【0016】

疎水性染料としては、油性染料、分散染料、直接染料、酸性染料、塩基性染料等が挙げられる。これらのなかでは、ポリマー及び分散剤による水分散体として用いるという観点から、油性染料及び分散染料が好ましい。

【0017】

油性染料としては、C.I.ソルベント・ブラック、C.I.ソルベント・イエロー、C.I.ソルベント・レッド、C.I.ソルベント・バイオレット、C.I.ソルベント・ブルー、C.I.ソルベント・グリーン、C.I.ソルベント・オレンジ等が挙げられる。

【0018】

分散染料としては、C.I.ディスパーズイエロー、C.I.ディスパーズオレンジ、C.I.ディスパーズレッド、C.I.ディスパーズバイオレット、C.I.ディスパーズブルー、C.I.ディスパーズグリーンシリーズ等が挙げられる。

【0019】

顔料としては、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよい。また、必要に応じて、それらに体質顔料を併用することもできる。

【0020】

無機顔料としては、カーボンブラック、金属酸化物、金属硫化物、金属塩化物等が挙げられる。これらの中では、特に黒色水系インクでは、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。

【0021】

有機顔料としては、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリド

ン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アンソラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。

【0022】

体質顔料としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられる。

【0023】

これらの色剤は、単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。また、色剤の(A)色材中における含有量は、1~20重量%が好ましく、1~10重量%がより好ましい。

【0024】

また、前記(A)色材中における水の含有量は、50~99重量%が好ましく、80~99重量%がより好ましい。

【0025】

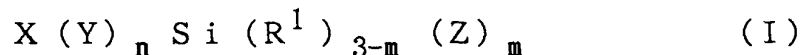
また、前記(A)色材は、本発明の効果を損なわない範囲で、分散剤、防腐剤等を含含有していてもよい。

【0026】

本発明に用いられる(B)ビニルポリマー粒子の水分散体は、(a)成分と、(b)成分と、(c)成分とを共重合(例えば、乳化重合)して得られるものである。該(B)ビニルポリマー粒子の水分散体は、ミセルを形成し得るものであり、前記(A)色材と混合して用いることにより、普通紙でも写真に近いシャープでにじみが少なく、印字濃度の高い画像を得るという効果が発現され、さらに、プリンタヘッドへの焦げ付きや目詰まりを抑制するという効果も発現される。

【0027】

(a)成分は、式(I)：



(式中、Xは重合可能な不飽和基；Yは2価の結合基； $R^1$ はそれぞれ同一であっても異なってもよい水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシ基；Zは500以上の数平均分子量を有する1価のシロキサンポリマーの残基；mは1~3の整数；nは0又は1を示す)

で表されるシリコンマクロマー、片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマー、片末端に重合性官能基を有する（メタ）アクリル系マクロマーからなる群より選ばれた1種以上であることが好ましい。ここで、「（メタ）アクリル」とは、メタクリル又はアクリルを意味する。

【0028】

（a）成分は、ビニルポリマー粒子の水分散体の安定性を向上させ、吐出時のヘッドへの焦げ付きやノズルの目詰まりを抑制し、良好な画像を得る効果を発現させ、また更に、後述する紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤及びオゾン劣化防止剤からなる群より選ばれた1種以上とビニルポリマーの相溶性を上げ、水分散体中への含有量を上げる効果も発現させる。

【0029】

スチレン系マクロマーは、スチレンの単独重合体又は他のモノマーとの共重合体でもよく、（メタ）アクリル系マクロマーは、アクリル酸又はメタクリル酸のエステルの単独重合又は他のモノマーとの共重合体でもよい。これらのマクロマーは、単独で又は2種以上併用してもよい。

【0030】

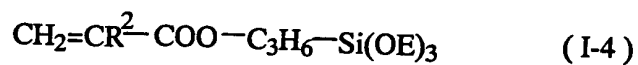
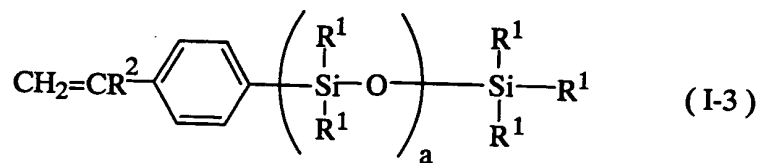
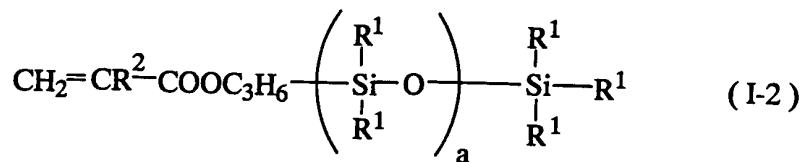
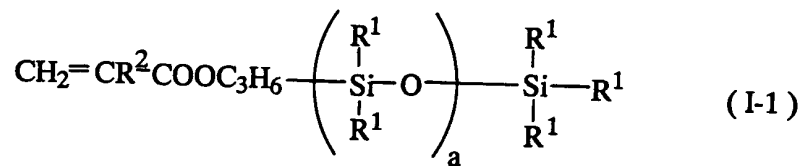
式（I）で表されるシリコンマクロマーにおいて、Xは重合可能な不飽和基を示す。具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$  基、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$  基等が挙げられる。Yは2価の結合基を示す。具体的には  $-\text{COO}-$  基、 $-\text{COOC}_b\text{H}_{2b}-$  基（ここでbは1～5の整数を示す）、フェニレン基等が挙げられ、 $-\text{COOC}_3\text{H}_6-$  基が好ましい。 $\text{R}^1$  の中では、水素原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～4の低級アルキル基；フェニル基等のアリール基；メトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、メチル基が特に好ましい。Zは、好ましくは数平均分子量800～5000の1価のジメチルシロキサンポリマーである。nは、好ましくは1である。mは1～3の整数であるが、好ましくは1である。

【0031】

式（I）で表されるシリコンマクロマーの例としては、式（I-1）～（I-4）：

【0032】

【化 2】

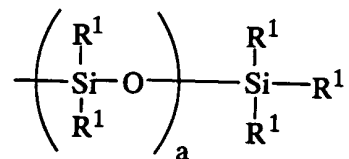


【 0 0 3 3 】

(式中、 $\text{R}^1$  は前記と同じ。 $\text{R}^2$  は水素原子又はメチル基、E は式：

【 0 0 3 4 】

【化 3】



【 0 0 3 5 】

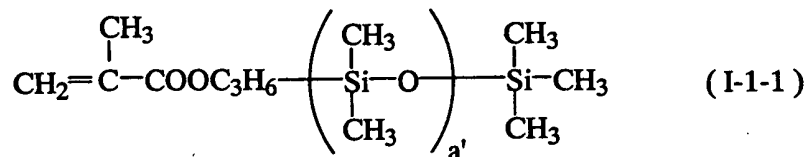
(式中、 $\text{R}^1$  は前記と同じ。a は 5 ～ 65 の数を示す)

で表される基を示し、a は前記と同じ)

で表される化合物が挙げられる。これらの中では式 (I-1) で表される化合物が好ましく、式 (I-1-1) :

【 0 0 3 6 】

【化 4】



【0037】

(式中、 $a'$  は化合物の数平均分子量が1000となる数である)

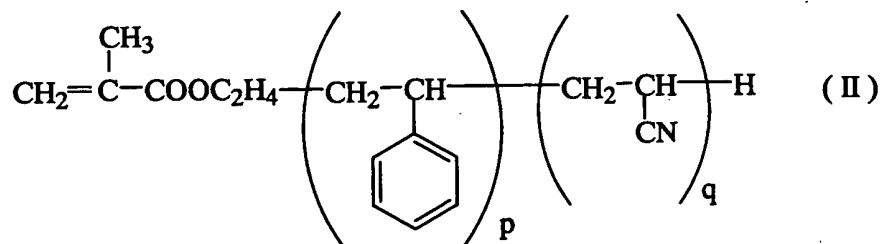
で表されるシリコンマクロマーFM-0711 (チッソ (株) 製、商品名) が特に好ましい。

【0038】

本発明に用いられるスチレン系マクロマーは、片末端に重合性官能基を有するスチレン単独重合体又はスチレンと他のモノマーとの共重合体であり、その数平均分子量は、1000～10000 が好ましい。該数平均分子量は、水分散体を安定化する観点から、1000以上が好ましく、ビニルポリマー粒子の水分散体の形成を効率よく行い、吐出時にヘッドへの焦げ付きやノズルの目詰まりが起こらず、良好な画像が得られる観点から、10000 以下が好ましい。これらの中では、片末端に重合性官能基としてアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有するものが好ましい。また、前記共重合体におけるスチレン含量は、60重量%以上、好ましくは70重量%以上であることが水分散体の安定性を十分確保できる点から望ましい。前記他のモノマーとしては、アクリロニトリル等が挙げられるが、これらに限定されない。このようなスチレン系マクロマーの具体例としては、式 (II) :

【0039】

【化 5】



【0040】

(式中、p 及び q は  $p/q$  (比率) =  $6/4 \sim 10/0$  で、スチレン系マクロマーの数平均分子量が1000~10000 となる整数を示す)

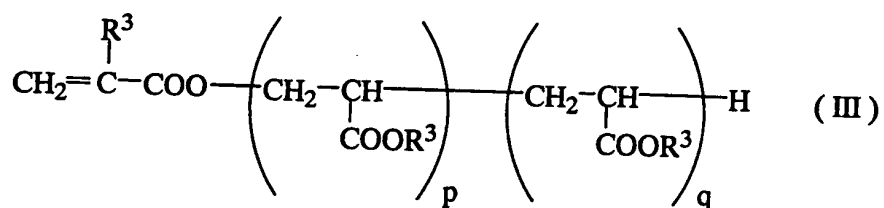
で表される化合物、スチレンマクロマーAS-6、AN-6 (いずれも東亜合成 (株) 製、商品名) 等が挙げられる。

【0041】

(メタ) アクリル系マクロマーとしては、片末端に重合性官能基を有する (メタ) アクリル酸エステル系の単独重合体又はその他のモノマーとの共重合体が挙げられ、その数平均分子量は、1000~10000 が好ましい。該数平均分子量は、ビニルポリマー粒子の水分散体を安定化する観点から、1000以上が好ましく、ビニルポリマー粒子の水分散体の形成を効率良く行い、吐出時にヘッドへの焦げ付きやノズルの目詰まりが起こらず、良好な画像が得られる観点から、10000 以下が好ましい。これらの (メタ) アクリル系マクロマーとしては、特に片末端に重合性官能基としてアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有するものが好ましい。また、前記共重合体における (メタ) アクリル酸エステルの含量は、60重量%以上、好ましくは70重量%以上であることが水分散体の安定性を十分確保できる点から望ましい。前記その他のモノマーとしては、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられるが、これらに限定されない。このような (メタ) アクリル系マクロマーの具体例としては、式 (III) :

【0042】

【化6】



【0043】

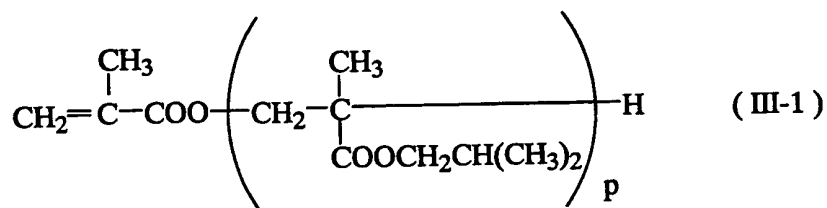
(式中、p 及び q は  $p/q$  (比率) =  $6/4 \sim 10/0$  で、(メタ) アクリル系マクロマーの数平均分子量が1000~10000 となる整数を示し、 $\text{R}^3$  はそれぞれ同一

であっても異なってもよい水素原子又は炭素数 1 ～ 1 2 の炭化水素基を示す )

で表される構造を有するものが挙げられる。これらの中では、水分散体の安定性の観点から、式(III-1) :

【0044】

【化7】



【0045】

(式中、p は10～70で、化合物の数平均分子量が6000となる整数を示す)

で表されるイソブチルメタクリレートマクロマーAW-6S (東亜合成(株)、商品名、数平均分子量6000) が特に好ましい。

【0046】

また、(b)成分としては、塩生成基を有する、カチオン性単量体及びアニオン性単量体が挙げられる。カチオン性単量体としては、不飽和3級アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等が挙げられ、具体的には、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類；N,N-ジメチルアミノスチレン、N,N-ジメチルミノメチルスチレン等のジアルキルアミノ基を有するスチレン類；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸のジアルキルアミノ基を有するエステル類；2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル等のジアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)

アクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノプロピル)メタクリルアミド等のジアルキルアミノ基を有する(メタ)アクリルアミド類、又はこれらをハロゲン化アルキル(炭素数1~18のアルキル基、ハロゲンとして塩素、臭素、ヨウ素)、ハロゲン化ベンジル、例えば、塩化ベンジル又は臭化ベンジル、アルキル又はアリアルスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸又はトルエンスルホン酸のアルキルエステル(炭素数1~18のアルキル基)、及び硫酸ジアルキル(炭素数1~4のアルキル基)等の公知の4級化剤で4級化したもの等が挙げられる。

## 【0047】

前記アニオン性単量体としては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられ、具体的には、不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等、又はそれらの無水物及び塩；不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸エステル、ビス-(3-スルホプロピル)-イタコン酸エステル等及びそれらの塩、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸の硫酸モノエステル及びそれらの塩；不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス(メタアクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-(メタ)アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

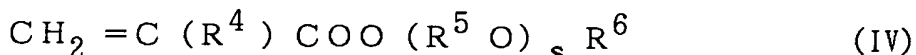
## 【0048】

(c)成分としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソ



プロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸 n-ヘキシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸 n-ヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸 n-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、クロルスチレン等のスチレン系モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート等のヒドロキシル基含有アクリレート又はメタクリレート等の水酸基含有ポリマー；式 (IV)

:



(式中、 $\text{R}^4$  は水素原子又は低級アルキル基、 $\text{R}^5$  はヘテロ原子を有していてもよい炭素数 1~30 の 2 価の炭化水素基、 $\text{R}^6$  はヘテロ原子を有していてもよい炭素数 1~30 の 1 価の炭化水素基、s は 1~60 の数を示す)

で表されるモノマーが挙げられる。

【0049】

式 (IV) で表されるモノマーは、本発明の水系インクの吐出安定性を高め、連続印字してもヨレの発生を抑制するという優れた効果を発現するものである。

【0050】

式 (IV) で表されるモノマーの具体例としては、メトキシポリエチレングリコール (1~30；式 (I) 中の p の値を示す。以下同じ) (メタ) アクリレート、メトキシポリテトラメチレングリコール (1~30) (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレングリコール (1~30) (メタ) アクリレート、(イソ) プロポキシポリエチレングリコール (1~30) (メタ) アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール (1~30) (メタ) アクリレート、メトキシポリブ

ロピレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、メトキシ（エチレングリコール・プロピレングリコール共重合）（1～30、その中のエチレングリコール：1～29）（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上を混合して使用することができる。これらの中では、メトキシポリエチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレートが好ましい。なお、本明細書における「（メタ）アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを示す。また、「（イソ）プロポキシ」は、*n*-プロポキシ又はイソプロポキシを示す。

## 【0051】

本発明において、（a）成分のビニルポリマー中における含量は、1～40重量％、前記（b）成分と（c）成分のビニルポリマー中における含量は、60～99重量％であることが好ましい。

## 【0052】

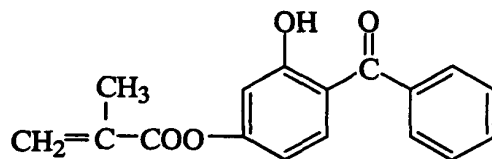
また、（B）ビニルポリマー粒子の水分散体を製造する際には、前記（a）～（c）成分に加えて、構造中に紫外線吸収能、光安定化能、酸化防止能及びオゾン劣化防止能からなる群より選ばれた1種以上を有する官能基と重合性基を有する単量体（d）を配合して共重合させることが好ましい。

## 【0053】

前記単量体（d）としては、ベンゾフェノン骨格、ベンゾトリアゾール骨格、ヒンダードフェノール骨格、及びシアノアクリレート骨格、ヒンダードアミン骨格を有するもの等が挙げられ、具体的には、式：

## 【0054】

## 【化8】



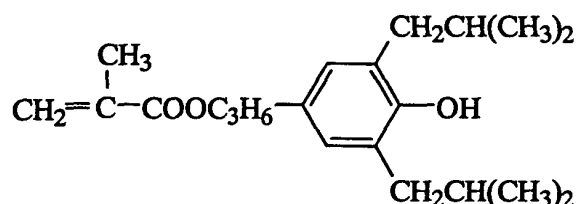
## 【0055】

等で表されるベンゾフェノン骨格を有するもの；RUVA-93（2-（2'-ヒドロ

キシ-5-メチルアクリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール)  
(大塚化学(株)製、商品名)等のベンゾトリアゾール骨格を有するもの;式  
:

【0056】

【化9】



【0057】

等で表されるヒンダードフェノール骨格を有するもの;エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート骨格を有するもの;アデカスタブLA-82 (1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート)、同LA-87 (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート) (旭電化工業(株)製、商品名)、SumilizerGM (2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート)、SumilizerGS (2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート) (いずれも住友化学工業(株)製、商品名)等のヒンダードアミン骨格を有するもの等が挙げられる。

【0058】

前記単量体(d)の量は、(a)~(c)成分の全量100重量部に対して、0.1~80重量部が好ましく、1~50重量部がさらに好ましい。該量は、優れた耐候性の効果を得る観点から、0.1重量部以上が好ましく、ビニルポリマー水分散体の安定性を確保する観点から、80重量部以下が好ましい。

【0059】

ビニルポリマーは、(a)~(c)成分及び必要により(d)成分を、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等の公知の重合法によ

り、ラジカル重合開始剤の存在下で重合させることにより得ることができる。これらの方法の中では、特に溶液重合法が好ましい。

【0060】

ラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物、*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジベンゾイルオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過酸化物が挙げられる。

【0061】

これらのラジカル重合開始剤は、前記(a)～(d)成分の合計量に対して0.001～2.0モル%、特に0.01～1.0モル%用いるのが好ましい。

【0062】

なお、重合の際には、さらに重合連鎖移動剤を添加してもよい。重合連鎖移動剤としては、例えば、オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ヘキサデシルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*t*-テトラデシルメルカプタン等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタン等の炭化水素類；及びアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、タービノーレン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、ジペンテン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー(2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが50重量部以上のものが好ましい)、さらに9,10-ジヒドロアントラセン、1,4-ジヒドロナフタレン、インデン、1,4-シクロヘキサジエン等の不飽和環状炭化水素化合物；キサンテン、2,5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環状化合物等が挙げられる。これ

らは、単独又は 2 種以上を併用してもよい。該重合連鎖移動剤の量は、通常、仕込みモノマー 100 重量部に対して、0.01~10 重量部が好ましい。

【0 0 6 3】

(a) ~ (d) 成分の重合条件は、(a) ~ (d) 成分、ラジカル重合開始剤、溶剤の種類等によって異なるが、通常、重合温度は 30~ 100℃、好ましくは 50~80℃であり、重合時間は通常 1~10 時間程度である。また、重合雰囲気は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気が好ましい。

【0 0 6 4】

重合反応の終了後、反応溶液（ビニルポリマー溶液、共重合体溶液ともいう）から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法によって共重合体を単離することができる。得られた共重合体は、再沈澱を繰り返したり、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。

【0 0 6 5】

前記ビニルポリマーの重量平均分子量（後述の実施例に記載の方法で測定）は、プリンタヘッドの焦げ付き性や、印刷後のインクの耐久性、及び分散体の形成性の点から、3000~50000 が好ましく、3000~20000 がより好ましい。

【0 0 6 6】

また、ビニルポリマー溶液を、乳化重合法、分散重合法を用いた場合にはそのまま、溶液重合法等を用いた場合には転相乳化法、強制乳化法等によりエマルジョン化することで（B）ビニルポリマー粒子の水分散体を得ることができる。この場合、ビニルポリマー溶液に色剤を混合して同様にエマルジョン化して、（A）色材を得ることもできる。（A）色材は、①水溶性染料を水に溶解させたもの、②疎水性の染料や顔料をビニルポリマーや乳化剤によって水に分散させたものによって構成される。

【0 0 6 7】

転相乳化法又は強制乳化法としては、例えば、重合により得られた前記ビニルポリマーを有機溶剤に溶解させ、必要に応じ中和剤を加えてポリマー中の塩生成基をイオン化し、次いで水を加え、必要に応じ超音波処理等を行った後、有機溶剤を留去して水系に転相する方法が挙げられる。なお、水分散体である（A）色

材を製造する際に用いられる有機溶剤の種類や添加量等の製造条件は、後述の紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤及びオゾン劣化防止剤からなる群より選ばれた1種以上を含有した(B) ビニルポリマー粒子の水分散体の製造する際の条件と同様であればよい。

【0068】

前記のようにして得られる(B) ビニルポリマー粒子の水分散体中のビニルポリマー粒子には、耐候性向上のために、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤及びオゾン劣化防止剤からなる群より選ばれた1種以上〔以下、(e)成分ともいう〕を含有させることが好ましい。

【0069】

前記(e)成分を含有又は単量体(d)と共重合されているビニルポリマー粒子の水分散体を得る方法としては、(e)成分を用いる場合には、前記ビニルポリマー溶液を、(e)成分と共に有機溶剤に溶解させ、ポリマー中に塩生成基がある場合には必要に応じ中和剤を加えてイオン化し、次いで水を加えた後、必要に応じ超音波処理等を行い、有機溶剤を留去して水系に転相する方法が好ましい。また、単量体(d)と共重合させる場合には、前記(a)～(c)成分とともに塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等の公知の重合法により、ラジカル重合開始剤存在下で重合させればよい。

【0070】

本発明において、(e)成分は、上記のようにして得られる(B) ビニルポリマー粒子中に含有され得るものであれば、特に制限なく用いることができる。例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニッケル錯塩系紫外線吸収剤等の紫外線吸収剤；ヒンダードアミン系光安定化剤等の安定化剤；フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む）、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、りん系酸化防止剤、フェニレンジアミン系オゾン劣化防止剤等の酸化防止剤；キノリン系オゾン劣化防止剤等の劣化防止剤からなる群より選ばれた1種以上が挙げられる。

【0071】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

## 【0072】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール等が挙げられる。

## 【0073】

サリチレート系紫外線吸収剤としては、フェニルサリチレート、p-tert-ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレート等が挙げられる。

## 【0074】

シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート、ブチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等が挙げられる。

## 【0075】

ニッケル錯塩系紫外線吸収剤としては、ニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェレート)-n-ブチルアミンニッケル(II)、2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェレート)-2-エチルヘキシルアミンニッケル(II)、2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェレート)トリエタノールアミンニッケル(II)等が挙げられる。

## 【0076】

ヒンダードアミン系光安定化剤としては、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン骨格を持つもので、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(トリアセトン-アミン-N-オキシル)等が挙げられる。

## 【0077】

また、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤及びオゾン劣化防止剤として市販されているものを用いることも可能である。それらの具体例として、次のもの

が挙げられる。

【0078】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤として、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン (SEESORB 100 (シプロ化成 (株) 製、商品名))、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン (Sumisorb 110 (住友化学工業 (株) 製、商品名))、トミソープ 300 (吉富 (株) 製、商品名))、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸 (SEESORB 101 S (シプロ化成 (株) 製、商品名))、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン (アデカスタブ 1413 (旭電化工業 (株) 製、商品名))、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン (SEESORB 103 (シプロ化成 (株) 製、商品名))、ビス (5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル) メタン (アデカスタブ LA-51 (旭電化工業 (株) 製、商品名))、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン (UVINUL D-49 (BASF社製、商品名)) 等が挙げられる。中でも、耐候性及び水分散体の安定性の点から、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン及び2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノンが好ましい。

【0079】

また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール (JF-77 (城北化学 (株) 製、商品名))、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾトリアゾール (TINUVIN 234 (チバ・ガイギー社製、商品名))、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール (アデカスタブ LA-38 (旭電化工業 (株) 製、商品名))、2-(2'-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール (JF-600 (城北化学 (株) 製、商品名))、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール (アデカスタブ LA-34 (旭電化工業 (株) 製、商品名))、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-アミル)-ベンゾトリアゾール (Sumisorb 350 (住友化学工業 (株) 製、商品名))、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール (JF



-83 (城北化学(株)製、商品名))、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2N-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール] (アデカスタブ LA-31 (旭電化工業(株)製、商品名))等が挙げられる。中でも、耐候性及び水分散体の安定性の点から、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールが好ましい。

【0080】

サリチレート系紫外線吸収剤として、フェニルサリシレート (SEESORB 201 (シブロ化成(株)製、商品名))、4-t-ブチルフェニルサリシレート (SEESORB 202 (シブロ化成(株)製、商品名))等が挙げられる。

【0081】

シアノアクリレート系紫外線吸収剤として、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート (SEESORB 501 (シブロ化成(株)製、商品名))、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート (UVINUL N-589 (BASF社製、商品名))等が挙げられる。

【0082】

紫外線吸収剤として、高分子量のものが市販されており、例えば、MARK LA-51、MARK LA-31 (いずれも旭電化工業(株)製、商品名)、SEESORB 706 (シブロ化成(株)製、商品名)、UVA 101 (竹本油脂(株)製、商品名)等が利用可能である。

【0083】

ヒンダードアミン系光安定化剤として、ビス-[2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル]セバケート (アデカスタブ LA-77 (旭電化工業(株)製、商品名))、ビス-[N-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル]セバケート (Tinuvin 765 (チバ・ガイギー社製、商品名))、ビス-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)-2-(3,5-ジ-テトラ-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート (TINUVIN 144 (チバ・ガイギー社製、商品名))、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート (アデカスタブ LA-57 (旭電化工業(株)製、商品名))、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペ

リジル) -1,2,3,4 -ブタンテトラカルボキシレート (アデカスタブ LA-52 (旭電化工業 (株) 製、商品名))、2,2,6,6 -テトラメチル-4 -ピペリジル/トリデシル) -1,2,3,4 -ブタンテトラカルボキシレート (アデカスタブ LA-67 (旭電化工業 (株) 製、商品名))、1,2,2,6,6 -ペンタメチル-4 -ピペリジル/トリデシル) -1,2,3,4 -ブタンテトラカルボキシレート (アデカスタブ LA-62 (旭電化工業 (株) 製、商品名)) 等が挙げられる。中でも、耐候性及び水分散体の安定性の点から、2,2,6,6 -テトラメチル-4 -ピペリジル/トリデシル) -1,2,3,4 -ブタンテトラカルボキシレート及び1,2,2,6,6 -ペンタメチル-4 -ピペリジル/トリデシル) -1,2,3,4 -ブタンテトラカルボキシレートが好ましい。

#### 【0084】

フェノール系酸化防止剤 (ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む) としては、ブチル化ヒドロキシアニソール (オリエントBHA (オリエント化学 (株) 製、商品名))、2,6 -ジ-*t*-ブチル-4 -エチルフェノール (スワノックス 316 (丸善石油化学 (株) 製、商品名))、ステアリル- $\beta$ - (3,5 -ジ-*t*-ブチル-4 -ヒドロキシフェニル) プロピオネート (アデカスタブA0-50 (旭電化工業 (株) 製、商品名))、2,2'-メチレンビス (4 -メチル-6 -*t*-ブチルフェノール) (スミライザーMDP (住友化学工業 (株) 製、商品名))、2,2'-メチレンビス (4 -エチル-6 -*t*-ブチルフェノール) (スワノックス425 (丸善石油化学 (株) 製、商品名))、4,4'-ブチリデンビス (3 -メチル-6 -*t*-ブチルフェノール) (アデカスタブ A0-40 (旭電化工業 (株) 製、商品名))、3,9 -ビス [1,1 -ジメチル-2 - [ $\beta$ - (3 -*t*-ブチル-4 -ヒドロキシ-5 -メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エチル] 2,4,8,10-テトラキスアスピロ [5,5] ウンデカン (アデカスタブA0-80 (旭電化工業 (株) 製、商品名))、1,1,3 -トリス (2 -メチル-4 -ヒドロキシ-5 -*t*-ブチルフェニル) ブタン (アデカスタブA0-30 (旭電化工業 (株) 製、商品名))、1,3,5 -トリメチル-2,4,6 -トリス (3,5 -ジ-*t*-ブチル-4 -ヒドロキシベンジル) ベンゼン (アデカスタブA0-330 (旭電化工業 (株) 製、商品名))、テトラキス - [メチレン-3 - (3',5' -ジ-*t*-ブチル-4' -ヒドロキシフェニル) プロ

ピオネート] メタン (Irganox 1010 (日本チバガイギー社製、商品名))、ビス (3,3'-ビス- (4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル) ブチリックアシッド) グリコールエステル、1,3,5-トリス (3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) -S-トリアジン-2,4,6- (1H,3H,5H) トリオン (アデカスタブA0-20 (旭電化工業 (株) 製、商品名))、トコフェロール (ビタミンE-エーザイ (エーザイ (株) 製、商品名)) 等が挙げられる。中でも、耐候性及び水分散体の安定性の点から、2,2'-メチレンビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール) 及びテトラキス [メチレン-3- (3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンが好ましい。

## 【0085】

アミン系酸化防止剤としては、フェニル-β-ナフリルアミン、α-ナフチルアミン、N,N'-ジ-第二ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、2,6-ジ-第三ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-第三ブチルフェノール、2,4-ジ-メチル-6-第三ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-第三ブチルフェノール)、4,4'-チオビス (3-メチル-6-第三ブチルフェノール)、テトラキス [メチレン-3 (3,5-ジ-第三ブチル-4-ジヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、1,1,3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル) ブタン等が挙げられる。

## 【0086】

硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル3,3'-チオジプロピオネート (スミライザーTPL (住友化学工業 (株) 製、商品名))、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチル3,3'-チオジプロピオネート (スミライザーTPM (住友化学工業 (株) 製、商品名))、ジステアリルβ, β'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンゾイミダゾール、ジラウリルサルファイド等が挙げられる。

## 【0087】

りん系酸化防止剤としては、トリフェニルフォスファイト (JP360 (城北化学

(株)製、商品名))、オクタデシルフォスファイト(JPP2000 (城北化学(株)製、商品名))、トリイソデシルフォスファイト(アデカスタブ517 (旭電化工業(株)製、商品名))、トリラウリルトリチオフォスファイト、トリノニルフェニルフォスファイト(JP351 (城北化学(株)製、商品名))等が挙げられる。中でも、耐候性及び水分散体の安定性の点から、トリフェニルフォスファイト、オクタデシルフォスファイト及びトリノニルフェニルフォスファイトが好ましい。

## 【0088】

フェニレンジアミン系オゾン劣化防止剤としてはN-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、キノリン系オゾン劣化防止剤としては6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン等が挙げられる。

## 【0089】

キノリン系オゾン劣化防止剤としては、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン等が挙げられる。

## 【0090】

これらの(e)成分は、1種類のみではなく複数が、(B)ビニルポリマー粒子中に含有されてもよい。特に紫外線吸収剤又は光安定化剤と、酸化防止剤又はオゾン劣化防止剤を併用することにより光照射・非照射時を問わず良好な褪色・変色防止効果が得られる。

## 【0091】

これらの(e)成分が含有された(B)ビニルポリマー粒子の水分散体は、転相乳化又は強制乳化によって製造されることが好ましい。そのため、(e)成分は、有機溶媒に2g/リットル以上溶解することが好ましく、20~500g/リットル溶解することが更に好ましい。

## 【0092】

また、(e)成分の(B)水分散体中のビニルポリマー粒子における含有量は、1~90重量%が好ましく、10~80重量%がより好ましい。該含有量は、優れた耐候性を発現する観点から1重量%以上が好ましく、水分散体の経時安定性を確保する観点から、90重量%以下が好ましい。

## 【 0 0 9 3 】

以下、転相乳化法又は強制乳化法を用いて、(e)成分が含有された(B)ビニルポリマー粒子の水分散体を製造する方法について詳述する。まず、(e)成分を有機溶剤に溶解させる。この場合、有機溶剤 100重量部に対して、ビニルポリマー 5～50重量部及び(e)成分0.1～90重量部を溶解させることが安定性の良い水分散体を得る点から好ましい。

## 【 0 0 9 4 】

ここで用いられる有機溶剤としては、ビニルポリマー及び(e)成分の良溶媒であることが好ましく、具体的にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、ジクロロエタン、クロロホルム等が挙げられる。これらの中では溶解性の点でアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、ジクロロエタンが好ましい。これらの親水性有機溶剤は1種又は2種以上が混合して用いられ、必要によっては、高沸点親水性有機溶剤を併用しても良い。高沸点親水性有機溶剤としては、フェノキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、3-メチル-3-ブトキシブタノール等が挙げられる。

## 【 0 0 9 5 】

次に、前記ビニルポリマーと、(e)成分との有機溶剤溶液に必要な応じて中和剤を加え、該ビニルポリマー中にある塩生成基をイオン化する。中和剤としては塩生成基の種類に応じてそれぞれ公知の酸又は塩基を用いれば良い。酸としては、例えば塩酸、硫酸等の無機酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、コハク酸、グリコール酸等の有機酸が挙げられる。また、塩基としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミン類、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられるが、前記に限定されるものではない。中和度について

は特に限定は無いが、得られる自己分散型ポリマー粒子の水分散液の液性が弱酸性～中性になるように中和するのが望ましい。

【0096】

前記中和剤の添加後、前記有機溶剤に水（イオン交換水）を加えて、系を減圧下に加熱することにより、前記有機溶剤を留去すると共に所定量の水を留去し、所定量の固形分濃度を有する（B）ビニルポリマー粒子の水分散体が得られる。加える水の量は、前記中和剤添加後の有機溶剤 100重量部に対して 100～300重量部であることが好ましい。この場合、前記有機溶剤に一般的な分散剤を添加しても良い。

【0097】

前記水分散体中のビニルポリマー粒子の粒径は、 $0.01\sim 0.50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.02\sim 0.15\mu\text{m}$ であることがより好ましい。前記粒径は、添加効果が効率よく得られる観点から、 $0.01\mu\text{m}$ 以上が好ましく、分散体の安定性を確保する観点から、 $0.50\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0098】

以上のようにして得られる（A）色材と（B）ビニルポリマー粒子の水分散体の水系インクにおける含有量は、それぞれ固形分換算で該インク中に $0.1\sim 20$ 重量%が好ましく、 $0.1\sim 10$ 重量%が更に好ましい。該含有量は、鮮明な画像を形成する効果を十分に得る観点から、 $0.1$ 重量%以上が好ましく、優れたインクの分散安定性が得られ、ノズル先端でのインク蒸発に伴う液の増粘や粒子の凝集が起こらず、ヘッドの目詰まりが生じない観点から、 $20$ 重量%以下が好ましい。

【0099】

また、（e）成分を含有したビニルポリマー粒子の水分散体の配合量も、上述の理由に加えて、優れた耐候性を発現する観点から、上記範囲内とすることが好ましい。

【0100】

本発明のインクジェット記録用水系インクには、さらに、従来公知の各種添加剤、例えば多価アルコール類のような湿潤剤、分散剤、消泡剤、防黴剤及び／又はキレート剤等を添加することが好ましい。

## 【0101】

ここで、湿潤剤としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル等の多価アルコール及びそのエーテル、アセテート類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン等の含窒素化合物類の1種又は2種以上を使用することができる。これらの湿潤剤の配合量は特に制限はないが、上記インク中に好ましくは0.1~50重量%配合することができ、更に好ましくは0.1~30重量%配合することができる。

## 【0102】

分散剤としては、特に制限されないが、ビニルポリマー粒子の水分散体の安定性を損なわない範囲で、アニオン系、ノニオン系、カチオン系の分散剤を用いることができる。

## 【0103】

以上のような構成を有する本発明のインクジェット記録用水系インクは、印字が鮮明で、耐候性が良好であり、且つプリンタヘッドでの焦げ付きや、ノズル内で目詰まりが起こらないものである。

## 【0104】

## 【実施例】

以下の実施例及び比較例中の部及び%は特記しない限り重量基準である。

## 【0105】

## 製造例1（共重合体溶液1~4）

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート、温度計、窒素導入管の付いた反応容器に、重合溶媒としてメチルエチルケトン20部、表1の初期仕込モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤を仕込み、窒素ガス置換を十分行った。一方、滴下ロート中に、表1の滴下モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤とメチルエチルケトン60部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.2部を十分窒素置換を行った後に仕込んだ。窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら65℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間

かけて徐々に滴下した。滴下終了2時間後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.1部をメチルエチルケトン5部に溶解した溶液を加え、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させることにより共重合体溶液1～4を得た。

得られた共重合体溶液1～4の一部を、減圧下、105℃で2時間乾燥させ、完全に溶媒を除去することによって単離し、標準物質としてポリスチレン、溶媒としてテトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分子量を測定したところ、重量平均分子量として約10000であった。

【0106】

製造例2（ビニルポリマー粒子の水分散体1～8）

上記で得られた共重合体溶液1～4に表2に示す紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤及び／又はオゾン劣化防止剤とアセトン1000部を加えて完全に溶解させ、攪拌下、表2に示す塩基の30％水溶液を98部加えて共重合体中の塩生成基を一部中和し、イオン交換水1500部を加えた後、減圧下60℃でメチルエチルケトン及びアセトンを完全に除去し、更に一部の水を除去することにより濃縮し、固形分濃度が10重量％のビニルポリマー粒子の水分散体1～7を得た。しかしビニルポリマー水分散体8は乳化できなかった。

【0107】



【表 1】

	共重合体溶液 1	共重合体溶液 2	共重合体溶液 3	共重合体溶液 4
初期仕込みモノマー及び重合連鎖移動剤	スチレン 8 部	メタクリル 酸メチル 8 部	メタクリル 酸メチル 8 部	スチレン 7.5 部
	メタクリル 酸 2 部	マレイン酸 1 部	アクリル酸 1 部	メタクリル 酸 1 部
		シリコンマクロマー FM-07 11 0.5 部	スチレンマクロマー AS-6 1 部	スチレンマクロマー AN-6 0.5 部
		イソブチルメタクリレートマクロマー-AW-6S 0.5 部		2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート 1 部
	n-ドデシルメルカプタン 0.6 部	n-ドデシルメルカプタン 0.6 部	メルカプトエタノール 0.5 部	メルカプトエタノール 0.5 部
滴下モノマー及び重合連鎖移動剤	スチレン 72 部	メタクリル 酸メチル 72部	メタクリル 酸メチル 72部	スチレン 67.5 部
	メタクリル 酸 18 部	マレイン酸 9 部	アクリル酸 9 部	メタクリル 酸 9 部
		シリコンマクロマー FM-07 11 4.5 部	スチレンマクロマー AS-6 9 部	スチレンマクロマー AN-6 4.5 部
		イソブチルメタクリレートマクロマー-AW-6S 4.5 部		2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート 9 部
	n-ドデシルメルカプタン 2.4 部	n-ドデシルメルカプタン 2.4 部	メルカプトエタノール 2 部	メルカプトエタノール 2 部

【0 1 0 8】

【表 2】

	水分散体 1	水分散体 2	水分散体 3	水分散体 4	水分散体 5	水分散体 6	水分散体 7	水分散体 8
共重合体 溶液	共重合体 溶液 1 100 部	共重合体 溶液 2 100 部	共重合体 溶液 2 99 部	共重合体 溶液 2 50 部	共重合体 溶液 3 20 部	共重合体 溶液 4 50 部	共重合体 溶液 4 50 部	共重合体 溶液 4 5 部
添加剤*	なし	なし	JP360 1 部	Irganox 1010 50 部	アガスタ71413 50 部 JP351 30 部	なし	ス7ノクス425 50部	SEESORB 103 95部
中和塩基	NaOH	NaOH	KOH	NaOH	2-アミノエタノール	トリエタノールアミン	アミン	NaOH
ビニルポリマ- の粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.05	0.06	0.12	0.11	0.20	0.07	0.11	0.15

\* : 紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤及び又はオゾン劣化防止剤

【0109】

製造例 3 (色材 1)

製造例 1 で得られた共重合体溶液 2 100部（固形分換算）にソルベント・レッド49 100部とアセトン1000部を加えて完全に溶解させ、攪拌下、NaOHの30%水溶液を98部加えて共重合体中の塩生成基を一部中和し、イオン交換水1500部を加えた後、減圧下60℃でメチルエチルケトン及びアセトンを完全に除去し、更に一部の水を除去することにより濃縮し、固形分濃度が10重量%の色材 1 を得た。

【0 1 1 0】

製造例 4（色材 2）

製造例 1 で得られた共重合体溶液 2 100部（固形分換算）にピグメント・ブルー-16 100部とトルエン1000部を加えて、アンモニアの30%水溶液を98部加えて共重合体中の塩生成基を一部中和し、イオン交換水1500部を加え、ホモジナイザー乳化後、減圧下60℃でメチルエチルケトン及びトルエンを完全に除去し、更に一部の水を除去することにより濃縮し、固形分濃度が10重量%の色材 2 を得た。

【0 1 1 1】

実施例 1～5 及び比較例 1～3

表 3 に示す組成になるようにインク原料をそれぞれ添加した後、0. 5 時間以上攪拌混合し、各々の原料を水に溶解させた。ついで目開き 1. 2  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルター（ミリポア（株）製、商品名）で加圧濾過し、水系インクを得た。

【0 1 1 2】

得られた水系インクをインクジェットプリンター（キャノン（株）製、商品名：BJC-430J）で普通紙（キャノン（株）製、商品名：PB-paper）に印刷し、得られた印刷物を用いて、以下のようにして水系インクの特性を評価した。

【0 1 1 3】

印字の鮮明さについては、印刷物を目視評価した。なお、表中、「◎」は、非常に良好、「○」は、良好（にじみが殆どない）、「×」は、不良（にじみあり）を示す。

【0 1 1 4】

耐候性については、キセノンランプ1000  $\text{kJ}/\text{m}^2$  照射前後の印字濃度をマクベス濃度計RD918（マクベス社製）で測定し、濃度差から評価した。なお、表中、「

◎」は、非常に良好（変化なし）、「○」は、良好（殆ど変化なし）、「×」は、不良（変色及び褪色が著しい）を示す。

【0115】

印字状態（ノズル詰まり及びプリンタヘッドの焦げ付き）については、印刷物を目視評価した。なお、表中、「◎」は、非常に良好（ノズル詰まりやプリンタヘッドの焦げ付きなし）、「○」は、良好（ノズル詰まりやプリンタヘッドのノズルの焦げ付きが殆どない）、「△」は、かすれあり（ノズル詰まりあり）、「×」は、印刷不可（ノズル詰まりやプリンタヘッドの焦げ付きあり）を示す。

【0116】

以上の評価結果を表3に示す。

【0117】

【表3】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
組成 (重量%)	色材1*				8			8	
	色材2*	8				8			
	ダイワト・イエロ-132*		4				4		4
	リアクティブ・レッド180*			4					
	グリセリン	5	5	5	5	5	5	5	5
	イソプロピルアルコール	5	5	5	5	5	5	5	5
	水分散体1*						0.05	10	
	水分散体2*								5
	水分散体3*	5							
	水分散体4*		2						
	水分散体5*			2					
	水分散体6*				1				
	水分散体7*					0.3			
	水	77	84	84	81	81.7	85.95	72	81
評価	印字の鮮明さ	◎	◎	◎	◎	○-◎	×	◎	◎
	耐候性	○	○-◎	◎	○	◎	×	×	×
	印字状態 (ノズル詰まり、 焦げ付き)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎

注) \*: 重量固形分換算

## 【0 1 1 8】

表 3 の結果より、実施例 1 ～ 5 で得られた水系インクはいずれも、比較例 1 ～ 3 で得られた水系インクに比べ、印字が鮮明で、耐候性がよく、且つ印字状態が良好であるため、プリンタヘッドの焦げ付きやノズル詰まりがないものであることがわかる。

## 【0 1 1 9】

## 【発明の効果】

本発明のインクジェット記録用水系インクを用いることで、印字が鮮明で、耐候性が良好であり、且つプリンタヘッドでの焦げ付きや、ノズル内で目詰まりが起こらない印刷物が得られるという優れた効果が発現される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

印字が鮮明で、耐候性が良好であり、且つプリンタヘッドでの焦げ付きや、ノズル内で目詰まりが起こらないようなインクジェット記録用水系インクを提供すること。

【解決手段】

(A) 色材、及び (B) 重合性官能基を有するマクロマー (a) と、塩生成基を有する重合性不飽和単量体 (b) と、マクロマー (a) 及び重合性不飽和単量体 (b) と共重合可能な単量体 (c) とを共重合させて得られたビニルポリマー粒子の水分散体を含有してなるインクジェット記録用水系インク。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 9 1 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号

氏 名 花王株式会社